

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-298700  
 (43) Date of publication of application : 25.10.1994

(51) Int.Cl. C07C 68/06  
 B01J 31/12  
 C07C 68/08  
 C07C 68/96  
 // C07B 61/00

(21) Application number : 06-067892 (71) Applicant : BAYER AG  
 (22) Date of filing : 11.03.1994 (72) Inventor : RECHNER JOHANN  
 SCHOEN NORBERT  
 WAGNER PAUL  
 BUYSCH HANS-JOSEF  
 KABELAC STEPHAN

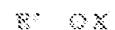
(30) Priority  
 Priority number : 93 4307852 Priority date : 12.03.1993 Priority country : DE  
 93 4316428 17.05.1993 DE

## (54) CONTINUOUS PREPARATION OF ARYL CARBONATE

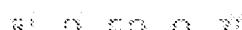
## (57) Abstract:

PURPOSE: To selectively obtain the compound by reacting organic carbonates having aliphatic ester groups and a phenol in liquid state in the presence of a transesterification catalyst using a bubble column reactor under specified conditions and improving the space time yield.

CONSTITUTION: In bubble column reactors A, B, C or a cascade of at least two bubble column reactors, a phenol of formula I (R2 is phenyl or naphtyl; X is H or alkylester) is metered into the first bubble column A via the pipework 1, and an organic carbonate of formula II (R1 is homologous or 1-6C alkyl; R3 is 1-6C alkyl) is simultaneously metered into each individual bubble column A to C via the piping 12, 13 or 5 in liquid or gas state, but preferably only into the last bubble column C. The reaction is carried out in the presence of a transesterification catalyst at 80 to 350° C and under the pressure of 10 to 20 millibar. The reaction product of formula III is taken off in the liquid state from the last bubble column D and the reaction product of formula IV is taken off in gads state from the pipings 6' to 8' at the upper end of each individual bubble column A to C.



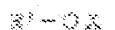
I



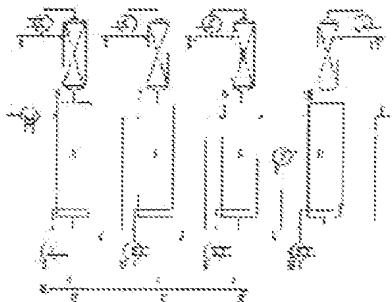
II



III



IV



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.11.2000  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number] 3618620  
 [Date of registration] 08.02.2004  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

(10) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公報番号

特開平6-298700

(43) 公開日 平成6年(1994)10月28日

(51) int.Cl.<sup>5</sup>  
 C 07 C 58/06  
 B 01 J 31/12  
 C 07 C 58/08  
 58/06  
 // C 07 B 61/00

識別記号 実用新案番号  
 Z 9279-4H  
 Z 9279-4H  
 300

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 発明の数1 FD (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平6-67982

(22) 出願日 平成6年(1994)3月11日

(31) 銀先様主張番号 P 4 3 0 7 8 5 2, 4  
 (32) 銀先日 1993年3月12日  
 (33) 銀先様主張国 ドイツ (DE)  
 (34) 銀先様主張番号 P 4 3 1 6 4 2 8, 6  
 (35) 銀先日 1993年5月17日  
 (36) 銀先様主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390023007

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト  
 BAYER AKTIENGESELLS  
 CHAFT

ドイツ連邦共和国デ-51368 レーフエル  
 クーゼン (審査なし)

(72) 発明者 ヨハン・レビナー  
 ドイツ47800クレーフエルト・ボーデルシ  
 ユビングシュトラーーゼ12  
 (73) 発明者 ノルベルト・シェーン  
 ドイツ47800クレーフエルト・ビルヘルム  
 スホフアレー82

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に續ぐ

(54) 【発明の名稱】 アリールカーボネートの連続的製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 エステル交換反応工程の空時収量を改良した選択性の良好なアリールカーボネートの連続的製造方法を提供する。

【構成】 反応を、気泡塔反応器又は少なくとも2つの気泡塔のカスクードにおいて、式(1) (1) のフェノール化合物を液体の形態で第1気泡塔に計量して送り、式(1) (1) の有機カーボネートを液体又は液体の状態で同時に個々の各気泡塔に計量して送り、好ましくは最後の気泡塔に計量して送り、液体を計量して送る場合には気泡塔で(1) (1) の蒸発が起こり、そして、式(1) (1) の反応生成物を最後の気泡塔から液体の形態で取り出し、同時に個々の各気泡塔の上端部で、好ましくは第1気泡塔の上端部で、式(1) (V) の生成物を液体の状態で取り出す、ような方法で行う。

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1. 80~350℃及び10ミリバル~20バルでそれ自体公知のエステル交換反応触媒の存在下に、式



式中、

$R^1$ は、直鎖状又は分岐状 $C_1$ ~ $C_6$ アルキルを表し、 $R^2$ は、下記式(1)で定義した意味を有する、

の少なくとも1個の脂肪族エステル基を有する有機カーボネート、好ましくは、



式中、 $R^3$ は前記した意味を有する、の対称なジアルキルカーボネート0.1~1.0モル好ましくは0.2~5モル、特に好ましくは0.5~3モルと、式



式中、

$R^3$ は下記式(1)で定義する意味を有し、

$X$ は、水素を表すか、又は直鎖状又は分岐状アルキル基を有する $-CO-O-C_1$ ~ $C_6$ アルキルを表す、のフェノール化合物1モル、好ましくは、式



式中、 $R^5$ は、フェニルを表すか又は $C_1$ ~ $C_6$ アルキル、 $C_1$ ~ $C_6$ アルコキシもしくは塩素により一置換されたフェニルを表す、のフェノール化合物1モルとの触媒下の反応により、式



式中、

$R^1$ はフェニル又はナフチルを表し、その各々は直鎖状又は分岐状 $C_1$ ~ $C_6$ アルキル、直鎖状又は分岐状 $C_1$ ~ $C_6$ アルコキシ、シアノ及び/又はハロゲンにより一置換剤乃至三置換されていてもよく、

$R^2$ は、 $R^3$ とは独立に、 $R^3$ で定義した範囲の意味を有するか又は直鎖状又は分岐状 $C_1$ ~ $C_6$ アルキルを表す、の芳香族カーボネートの製造方法において、

該反応を、気泡塔反応器又は少なくとも2つの気泡塔のカスクードにおいて、式(1-1)のフェノール化合物を液体の形態で第1気泡塔に計量して送りそして式(1-1)の有機カーボネートを液体又は気体の状態で同時に個々の各気泡塔に計量して送り、しかし好ましくは最後の気泡塔にのみ計量して送り、液体を計量して送る場合には気泡塔で(1-1)の蒸発が起こり、そして、式(1)の反応生成物を最後の気泡塔から液体の形態で取り出し、同時に個々の各気泡塔の上端部で、好ましくは第1気泡塔の上端部で、式



式中、 $R^3$ 及び $X$ は前記した意味を有する、の生成物を気体の状態で取り出す、ような方法で行うことを特徴とする方法。

## 【説明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、少なくとも1個の脂肪族エステル基を含有するカーボネート及びフェノールと、アルキルアリールカーボネートとから、1個又はそれより多くの気泡塔(bubble columns)で実施される触媒作用下の(catalyzed)エステル交換反応によりアリールカーボネートを連続的に製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 脂肪族炭酸エステル及びフェノールから出発するエステル交換反応による芳香族及び脂肪族・芳香族炭酸エステル(カーボネート)の製造方法は、原理的には知られている。これは、平衡反応であり、平衡の位置は脂肪族により置換されたカーボネートの方に殆ど完全に移動する。故に、芳香族カーボネート及びアルコールから脂肪族カーボネートを製造することは相対的に容易である。しかしながら、芳香族カーボネートの方に逆方向に反応を行うためには、高度に不利な位置にある平衡を効果的に移動させるために、高度に活性な触媒のみならず、好ましい方法も使用されなければならない。

【0003】 脂肪族炭酸エステルのフェノールによるエステル交換反応のために、例えば、アルカリ金属水酸化物、ハロゲン化金屬(ドイツ公開公報2528412及び2552907)、有機錫化合物(EP 0000879、EP 0000880、ドイツ公開公報3445552、EP 0388760)、鉱化合物(特開昭57-176932)より成る群から選ばれるルイス酸触媒、ルイス酸/プロトン酸触媒(ドイツ公開公報3445553)のような多数の有効な触媒が確立されてきた。

【0004】 公開の方法では、エステル交換反応は、追加の分離塔(separation column)を伴って又は伴わないで、大気圧又は圧力下に、バッチ式反応器で行われる。最も高度に活性な触媒を使用する場合ですら、たった約0.0%のフェノールの平均転化率を達成するために、これらの場合には、長時間の反応時間を必要とする。かくして、ドイツ公開公報3445553に記載のように、種々の有機錫化合物を使用する180℃でのジエチルカーボネートとフェノールのバッチ式エステル交換反応においては、20%以上の程度の大ささのジフェニルカーボネートの収率は、約24時間の反応時間の後にのみ達成せられ、EP 0000879に記載のように、有機錫触媒の助けによるフェノールとジメチルカーボネートのバッチ式エステル交換反応においては、3.0時間の後のフェノール転化率は、理論値の34%である。

【0005】 これは、不利な熱力学的条件により、上述のバッチ式エステル交換反応は、高度に活性な触媒を用いても、工業的プロセスの意味では非常に不利にしか行うことができないことを意味する。何故ならば、非常に貧弱な空時収量(space-time yield)及び高い反応速度での長い滞留時間が必要とされ

るからである。

【0006】このような方法は、高溫で且つ長時間の長い滞留時間での高度に選択性のエステル交換反応触媒を用いてすら、頭著な割合の副反応、例えば二酸化炭素の脱離によりエーテル形成が起こるので、特に不利である。

【0007】故に、エステル交換反応で生じるアルコールの分子ふるいへの吸着により、できる限り迅速に生成物の方向に反応平衡を移動させようとすることが試みられた(ドイツ公開公報3, 208, 921)。この方法の説明によれば、反応アルコールの吸着のために、遊離したアルコールの量の少なくとも5倍を超える大量の分子ふるいが必要とされるようである。更に、使用される分子ふるいは、短時間の後再生されなければならず且つアルキルアリールカーボネート中間体への転化率は相対的に低い。故に、この方法も又、工業的及び経済的には有利に適用できないと思われる。

【0008】1鋼又はそれより多くの多段階の逐次に接続された蒸留塔内で反応を行う芳香族カーボネートの連続的エステル交換反応製造方法が、EP-A 0 4 6 1 2 7 4 に記載されている。この場合に、フェノールを、最初ジアルキルカーボネートと反応させて、末としてアルキルアリールカーボネートを含むアリールカーボネート混合物を得る。第2の、好ましくは下流の多段階蒸留塔において、次いでこれらを更に反応させて所望のジアリールカーボネート最終生成物を得る。出願人は、その方法の有効性及び選択性を強調している。

【0009】転化率及び選択性とは別に、空時収量(STY)の普及は、当業者にとって方法の評価の基準として役立つ。その理由は、空時収量は使用した装置の単位体積当たりの生成物の収量を示すからである。ジメチルカーボネート(DMC)とフェノールとをエステル交換反応させてメチルフェニルカーボネート(MPC)及びジフェニルカーボネート(DPC)を得る例として、EP 0 4 6 1 2 7 4 の出願人は、オートクレーブ中のバッチ操作方式(比較実施例1)と多段階蒸留塔(実施例1)での操作方式との比較を示す。この場合に、実施例から容易に計算されるように、DPC+MPC/1, hの和が5%から8%へのSTYの増加しか達成されない。STYは実施例において比較的低く、MPC選択性のみが多段階蒸留塔での操作方式において9.4%から9.7%に増加した。これらの結果は、高溫及び高められた圧力で最善のエステル交換反応触媒により最適条件下に既に達成され、その結果更なる改良は可能であるとは思われない。

【0010】ジアリールカーボネートを得るためのアルキルアリールカーボネートの異なる反応は、述べられた方法では、実施例から起こるよう、不均化反応の意味で進行する。かくして、最初のエステル交換反応工場に比較してより容易に進むこの反応において、有意により

高いSTYが達成されることは難くにはあたらない。第2のエステル交換反応段階については、EP 0 4 6 1 2 7 6 は、オートクレーブ中のバッチ操作方式(比較実施例2)でメチルフェニルカーボネート(MPC)をエステル交換反応してジフェニルカーボネート(DPC)を得ることを、多段階蒸留塔でエステル交換反応を行うこと(実施例1)と比較している。この場合には、与えられたデータから計算したDPCに対するSTYは、1.44g DPC/1, hから1.32 DPC/1, hへの有効性の減少を示す。副生物アリールの形成のみがより少ない程度に起こる。

【0011】これらの数字及び相当高い数値の複雑性の故に、ここに示された改善は非常に疑いをもって評価されなければならない。

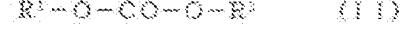
#### 【0012】

【発明が解決するべき課題】故に、本発明に従うエステル交換反応の改良の目的は、主としてフェノールとのエステル交換反応段階のSTYの増加であるべきである。その全体のプロセスの選択性を減少させるべきではない。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】驚くべきことに、気泡塔(bubble column)において高い選択性で連続的に行われるエステル交換反応方法においてSTYの増加に成功することが今回見いだされた。これは特に驚くべきことである。何故ならば、気泡塔はこの反応には不適当な反応器であると推定されており、それらの性質としてはバッチ式反応器に似ており、それ故、気泡塔においては、蒸留塔と比較して、より長い液体滞留時間が起こり、これは副生物の形成の危険を増大させるからである。本発明に従うカーボネートエステル交換反応における高いSTYは、低温ですらそして大気圧での操作においては気泡塔反応器において達成される。この反応には珍しい反応器は、他には、末として例えば排ガス生成における吸着プロセス用として当業者には知られている。

【0014】気泡塔反応器は、温度、圧力及び特に液体滞留時間を広範囲に調節することができる。その結果様々な方法が利用可能である、攪拌器なしの簡単な装置である。故に、本発明は、8.0~35.0℃でそれ自体公知のエステル交換反応触媒の存在下に、式



式中、R<sup>1</sup>は、液滴状又は分枝状C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルキルを表し、R<sup>2</sup>は、下記式(1)で定義する意味を有する、の少なくとも1個の脂肪族エステル基を有する有機カーボネート0.1~1.0モル好ましくは0.2~5モル、特に好ましくは0.5~3モルと、式



式中、R<sup>3</sup>は下記式(1)で定義する意味を有し、Xは、水素を表すか、又は液滴状又は分枝状アルキル基を

5

有する  $-CO-O-C_2H_5-$  アルキルを表す。のフェノール化合物 1 モルとの熱媒下の反応により、式、  
 $R^1-O-CO-O-R^2$  (I)

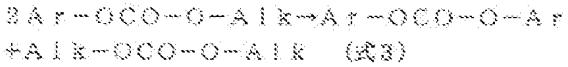
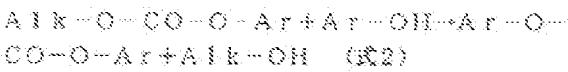
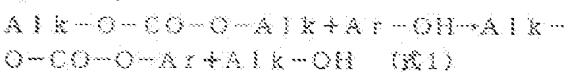
式中、 $R^1$  はフェニル又はナフチルを表し、その各々は直鎖状又は分岐状  $C_1-C_6$ -アルキル、直鎖状又は分岐状  $C_1-C_6$ -アルコキシ、シアノ及び/又はハロゲンにより一置換又乃至三置換されていてもよく、 $R^2$  は、 $R^1$  とは独立に、 $R^1$  で定義した範囲の意味を有するか又は直鎖状又は分岐状  $C_1-C_6$ -アルキルを表す。の芳香族カーボネットの製造方法において、該反応を、気泡塔反応器又は少なくとも 2 つの気泡塔のカスケードにおいて、式 (I) のフェノール化合物を液体の形態で第 1 気泡塔に計量して送りそして式 (I) の有機カーボネットを液体又は気体の状態で同時に個々の各気泡塔に計量して送り、しかし好ましくは最後の気泡塔にのみ計量して送り、液体を計量して送る場合には気泡塔で (I) の蒸発が起こり、そして、式 (I) の反応生成物を最後の気泡塔から液体の形態で取り出し、同時に個々の各気泡塔の上端部で、好ましくは第 1 气泡塔の上端部で、式

$R^1-O-X$  (IV)

式中、 $R^1$  及び  $X$  は前記した意味を有する、の生成物を気体の状態で取り出す、ような方法で行うことを特徴とする方法に関する。

【0015】本発明に従う方法によるエステル交換反応は、下記式により一般化された形 ( $A_1 k =$  アルキル、 $A_2 r =$  アル) で示されるように、複数の反応を含む。

【0016】



ジアリールカーボネットの形成においては、脂肪族エステル基の芳香族エフェル基へのエステル交換反応が 2 段階で進み、アルキルアリールカーボネットは第 1 エステル交換反応段階の生成物として式 1) に従って進行する。

【0017】式 3) は、更に不均化反応を示しており、この不均化反応においては、対称的なジアルキルカーボネット及び所望の対称的なジアリールカーボネットの両者が混じアルキルアリールカーボネットから生じる。所望の反応生成物としてアルキルアリールカーボネットを得ること、即ち、本質的に第 1 エステル交換反応段階のみを操作することが可能である。異なるフェノールの混合物の使用により非対称的なジアリールカーボネットを得ることも更に可能である。

【0018】直鎖状又は分岐状  $C_1-C_6$ -アルキルを有する同一であるか又は相異なる脂肪族エステル基を有するジアルキルカーボネットが使用される。このようない

アルキルカーボネットは、当業者には公知であるか又は公知の方法により製造することができる。経済的な理由で、対称的なジアルキルカーボネットが一般に出発物質として使用される。

【0019】直鎖状又は分岐状  $C_1-C_6$ -アルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ベンチル又はヘキシル、好ましくは、メチル又はエチル、特に好ましくは、メチルである。

【0020】直鎖状又は分岐状  $C_1-C_6$ -アルコキシは、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ又はイソブトキシ、好ましくは、メトキシである。

【0021】ハロゲンは、例えば、フッ素、塩素又は臭素、好ましくは、フッ素又は塩素、特に好ましくは塩素である。

【0022】芳香族エフェル基は、フェノール又はナフチル由来のもの、好ましくはフェノール由来のものであることができそして前記したように一置換乃至三置換されていてもよく、好ましくは一置換又は二置換されていてもよく、特に好ましくは一置換されていることができる。シアノ置換基は、一般に置換基として導入のみ存在する。本発明に従う方法は、未置換フェノールのエステル交換反応に対する特に高い重要性を有する。

【0023】本発明に従って使用することができそして  $X$  が水素を表す式 (IV) の下に包含されるフェノールは、例えば、未置換フェノール、 $o$ -、 $m$ -又は  $p$ -クレゾール、 $o$ -、 $m$ -又は  $p$ -クロロフェノール、 $o$ -、 $m$ -又は  $p$ -エチルフェノール、 $o$ -、 $m$ -又は  $p$ -ブロピルフェノール、 $o$ -、 $m$ -又は  $p$ -メトキシフェノール、 $2$ 、 $6$ -ジメチルフェノール、 $2$ 、 $4$ -ジメチルフェノール、 $3$ 、 $4$ -ジメチルフェノール、 $1$ -ナフトール及び $2$ -ナフトールである。

【0024】故に、好ましく使用することができるフェノール化合物は、一般に、式

$R^1-OH$  (V)

式中、 $R^1$  は、フェニルを表すか又は  $C_1-C_6$ -アルキル、 $C_1-C_6$ -アルコキシ又は塩素により一置換されたフェニルを表す。のフェノール化合物である。

【0025】これらの中でも、未置換フェノールは特に好ましい。

【0026】好ましく使用される少なくとも 1 例の脂肪族エステル基を有する有機カーボネットは、式

$R^1-O-CO-O-R^2$  (V1)

式中、 $R^1$  は前記した意味を有する、の対称的なジアルキルカーボネットである。

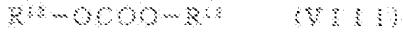
【0027】本発明に従って使用することができるジアルキルカーボネットは、例えば、ジメチルカーボネット、ジエチルカーボネット、ジプロピルカーボネット、ジブチルカーボネット及びジヘキシルカーボネットであ

る。この直しく使用することができるジアルキルカーボネートは、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネート、特に好ましくはジメチルカーボネート(DMC)である。

【0028】少なくとも1個の脂肪族エステル基を有する有機カーボネート(1)は、本発明に従う方法ではそのまま使用することができる。しかしながら、少量の基礎をなすアルコールR<sup>1</sup>-OHとの混合物中でこの有機カーボネートを使用することができる。特に好ましくはジメチルカーボネート(X=O)及びジエチルカーボネート(X=O)は、本発明に従う方法において難溶生成物として存在しそしてX=Hである式(IV)の特別な場合を意味する。それ故、難溶生成物カーボネート(X=CO-O-C<sub>2</sub>-O-C<sub>2</sub>-アルキル)及びアルコール(X=H)は、本発明に従う方法にカーボネートを戻すために完全に分離される必要はない。これはエネルギー的利点を意味する。カーボネートとの混合物中の溶解されるアルコールの量は使用するカーボネートの量を基礎として、0~5重量%、好ましくは0.1~3重量%特に好ましくは0.15~2重量%である。下記ゼロは純粋なカーボネートによる操作を示す。

【0029】本発明に従って製造することができるジアリールカーボネートは、例えば、ジフェニルカーボネート、対称的に置換された及び非対称的に置換された異性体ビスクレジルカーボネート、対称的に及び非対称的に置換された異性体ビス(クロロフェニル)カーボネート、対称的に及び非対称的に置換された異性体ビス(メトキシフェニル)カーボネート、対称的に及び非対称的に置換された異性体ビス(エトキシフェニル)カーボネート、ビス(2,6-ジメチルフェニル)カーボネート、ビス(2,4-ジメチルフェニル)カーボネート、ジ-1-ナフチルカーボネート及びジ-2-ナフチルカーボネート、更に他の非対称的に置換されたジアリールカーボネート、例えば、異性体クレジルフェニルカーボネート、異性体クロロフェニルフェニルカーボネート、異性体メトキシフェニルカーボネート、異性体ナフチルフェニルカーボネート及び1-ナフチル2-ナフチルカーボネートである。

【0030】好ましくは本発明に従って製造することができるジアリールカーボネートは、



式中、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、互いに独立に、R<sup>11</sup>について前記した意味の範囲を有する、のジアリールカーボネートである。

【0031】特に好ましく製造することができるジアリールカーボネートは、ジフェニルカーボネートである。

【0032】本発明に従って製造することができるアルキルアリールカーボネートは、例えば、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-アルキルフェニルカーボネート、例えば、メチルフェニルカ

ーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート、及びヘキシルフェニルカーボネート、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- (O-、m-、p-オクレジル)カーボネート、例えば、メチルp-オクレジルカーボネート、メチルp-オクレジルカーボネート、エチルp-オクレジルカーボネート、エチルp-オクレジルカーボネート、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-アルキル(O-、m-、p-クロロフェニル)カーボネート、例えば、メチルp-クロロフェニルカーボネート又はエチルp-クロロフェニルカーボネート及び類似化合物である。特に好ましく製造することができるアルキルアリールカーボネートは、メチルフェニルカーボネート及びエチルフェニルカーボネート、極めて特に好ましくはメチルフェニルカーボネートである。

【0033】本発明に従う方法で使用することができる気泡塔反応器は、下記のタイプのものである。簡単な気泡塔、簡単な気泡塔のカスケード、内部構造物(internal structures)を有する気泡塔及びこれらの気泡塔のカスケード、例えば、平行なチャンバを有する気泡塔、カスケード気泡塔、充填物(packings)を有する気泡塔、静的ミキサーを有する気泡塔、脈動式シーブトレー気泡塔、及び当業者に知られた他の気泡塔反応器(H. Gerstenberg, Chem. Ing. Tech., 61 (1979) No. 3, p. 208-211; W.-D. Deckwer, Reaktionstechnik in Blasensäulen [Reaction Technique in Bubble Columns], Otto Säuer Verlag (1985))。

【0034】好ましい態様では、下記の気泡塔反応器又は気泡塔反応器のカスケードが使用される。即ち、簡単な気泡塔、カスケード気泡塔、平行なチャンバを有する気泡塔及び静的ミキサー又は充填剤を有する気泡塔。

【0035】更に好ましい態様では、気泡塔のカスケード及びカスケード気泡塔における個々の気泡塔反応器の組み合せも使用することができる。

【0036】液体を運ぶ気泡流をできるかぎり均一に維持するために、分配及び再分散要素を長手方向軸線に沿って気泡塔反応器に取り付けることができる。

【0037】使用される固定するた再分散要素は、單一穴トレー(single-hole trays)、穴付きプレート(perforated plates)、シーブトレー及びバックミキシング(blackmixing)が有効に回遊される場合に気体相と液体相の肉流を可能とする、当業者に知られた他の内部構造物である。

【0038】個々のカスケード気泡塔反応器において、気体相の最初の分散の後、更なる0~20、好ましくは1~15の再分散要素が存在することができる。この場合に、0再分散要素を有する気泡塔は、簡単な気泡塔の

特別な場合を意味する。かくして、気泡塔のカスケードの再分散要素の総数は100、好みしくは75、特に好みしくは60までとすることができます。

【0039】カスケード気泡塔において液体相と気体相との向流攪拌において、液体は分散要素を通して流れか又は内部及び/又は外部いつ波管を通して下に位置した気泡塔区域に流れることができる。

【0040】計量して送る他の液体相の式(11)のガス状カーボネートの初期の分散のために、慣用の装置、例えば、多孔性接続板、穴付きプレート、シートレー、押し込み管(push-in pipes)、ノズル、リングスパーガー(ring spacers)及び当業者に知られた他の分散装置を使用することができます。

【0041】気泡塔内に又は気泡塔のカスケードの使用の場合には、個々の気泡塔内にも、種々のタイプの上記の分散要素、即ち、例えば固定された内部構造物及び充填剤を同時に存在させることができる。気泡塔反応器中の液体保持率は、利用可能な容積の40%以上、好みしくは50%以上、特に好みしくは75%以上である。空の反応器断面を基準として、ガス速度は、0.1~10.0 cm/s、好みしくは1~5.0 cm/s、特に好みしくは2~3.0 cm/sである。

【0042】気泡塔反応器の縦横比(長さ対直径の比)は1~3.0、好みしくは1~2.0である。

【0043】平行なチャンバを有する気泡塔反応器が使用される場合には、気泡塔の長さ対全体の直徑の比はこれらの数字から逸脱することがある。その理由は、ここでは個々のチャンバが考慮されるべきであるからである。

【0044】気泡塔への熱の供給のためには、外部ヒーター、例えば、ジャケットヒーター、間欠的に取り出される液体のための熱交換器、又は内部熱交換器、例えば、平行單一管、横断管束、長手方向管束、螺旋(spiral)管コイル、つる巻(helical)管コイル、ジャケット付きドレフト管(jacketed draught tubes)及び先行技術として当業者に知られた他の熱交換装置が好適である。好みしい態様では、内部熱交換器は、液体流及びガス分散のための指向性機能("directional function")を追加的に引き受けることができる。

【0045】揮発性成分を下端で生じた液体相からもっと容易に分離するため、ストリッピング塔を先行技術に従って設置することができる。同様にして、ジアルキルカーボネート及び凍結したアルコールを生じた気体相を、芳香族ヒドロキシル化合物及びエステル交換反応生成物アルキルアリールカーボネート及びジアリールカーボネートから製造するために、気泡塔の上端が纏結カラムを備えることができる。

【0046】異なる方法においては、出発物質に加え

て、気泡塔又はガス中に蒸発する反応条件下に不活性な溶媒は、任意の所望の位置で装置に供給することができる。このような不活性溶媒は、例えば、炭化水素、例えば、ヘキサン、ヘプタン、1-オクタン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、テトラリン、デカライン等である。有用な不活性ガスは、例えば、二酸化炭素、窒素、希ガス等である。これらの不活性溶媒及びガスも、ガス状カーボネート又はカーボネートと一緒に計量して送り込んで気泡塔内で蒸発させることができそして広い濃度範囲で変えることができる。

【0047】或る態様では、純粋な不活性ガス又は溶媒を1個又はそれより多くの気泡塔に計量して送ることも便利なことがある。

【0048】DMCが脂肪族カーボネートとして使用される場合には、メタノールとの共沸混合物を形成する不活性溶媒を使用しそしてこれを気泡塔から選択的に除去するのが有利なことがある。平衡からのメタノールの除去は、本発明に従う方法の連続を促進する。

【0049】第1図及び第2図において、本発明の異なる例示態様が示される。テキストに引用された数字及び文字はこれらの図に音対するものである。

【0050】図において、本発明に従う方法は、1~18例、特に好みしくは2~12例の気泡塔反応器を使用して行うのが好みしく、下限1は、單一気泡塔で本方法を行うことを意味する。

【0051】好みしい態様では、カスケード気泡塔反応器のカスケードが使用される(カスケード気泡塔)。第1図及び第2図において、3つの気泡塔反応器(A、B及びC)による例示操作が示される。この場合、本発明に従う方法がこれらの例に限定されるとみなすべきではない。D及びEは、それぞれ、反応の完了のための後記する滞留時間容器及び成分分離のための塔のストリッピング区域を意味する。第1気泡塔(A)に計量して送り込まれた式(111)の反応成分は、上流のヒーター要素で意図する反応温度に該意に予備加熱することができる。配管(1)を経由して液体状態で上端で気泡塔に導入するのが好みしい。

【0052】特定の気泡塔から取り出されるべき液体相は下端で取り出されそして配管(2)、(3)又は(4)を経由してそれぞれ次の気泡塔又はCに上端で再び計量して送り込まれる。連続的に操作される気泡塔反応器中の所望の充填レベルの調整は、先行技術に従って行われる。

【0053】気泡塔カスケードが使用される場合には、気体相(11)は、十字流で(第1図)又は好みしくは内流(第2図)で連続的に進む液体流(111)+(1)を通して供給することができる。

【0054】十字流は、この場合に、式(11)の出発物質が配管(12)、(13)、(5)(第1図)を経

て、気泡塔又はガス中に蒸発する反応条件下に不活性な溶媒は、任意の所望の位置で装置に供給することができる。このような不活性溶媒は、例えば、炭化水素、例えば、ヘキサン、ヘプタン、1-オクタン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、テトラリン、デカライン等である。有用な不活性ガスは、例えば、二酸化炭素、窒素、希ガス等である。これらの不活性溶媒及びガスも、ガス状カーボネート又はカーボネートと一緒に計量して送り込んで気泡塔内で蒸発させることができそして広い濃度範囲で変えることができる。

【0047】或る態様では、純粋な不活性ガス又は溶媒を1個又はそれより多くの気泡塔に計量して送ることも便利なことがある。

【0048】DMCが脂肪族カーボネートとして使用される場合には、メタノールとの共沸混合物を形成する不活性溶媒を使用しそしてこれを気泡塔から選択的に除去するのが有利なことがある。平衡からのメタノールの除去は、本発明に従う方法の連続を促進する。

【0049】第1図及び第2図において、本発明の異なる例示態様が示される。テキストに引用された数字及び文字はこれらの図に音対するものである。

【0050】図において、本発明に従う方法は、1~18例、特に好みしくは2~12例の気泡塔反応器を使用して行うのが好みしく、下限1は、單一気泡塔で本方法を行うことを意味する。

【0051】好みしい態様では、カスケード気泡塔反応器のカスケードが使用される(カスケード気泡塔)。第1図及び第2図において、3つの気泡塔反応器(A、B及びC)による例示操作が示される。この場合、本発明に従う方法がこれらの例に限定されるとみなすべきではない。D及びEは、それぞれ、反応の完了のための後記する滞留時間容器及び成分分離のための塔のストリッピング区域を意味する。第1気泡塔(A)に計量して送り込まれた式(111)の反応成分は、上流のヒーター要素で意図する反応温度に該意に予備加熱することができる。配管(1)を経由して液体状態で上端で気泡塔に導入するのが好みしい。

【0052】特定の気泡塔から取り出されるべき液体相は下端で取り出されそして配管(2)、(3)又は(4)を経由してそれぞれ次の気泡塔又はCに上端で再び計量して送り込まれる。連続的に操作される気泡塔反応器中の所望の充填レベルの調整は、先行技術に従って行われる。

【0053】気泡塔カスケードが使用される場合には、気体相(11)は、十字流で(第1図)又は好みしくは内流(第2図)で連続的に進む液体流(111)+(1)を通して供給することができる。

【0054】十字流は、この場合に、式(11)の出発物質が配管(12)、(13)、(5)(第1図)を経

由してすべての気泡塔反応器に各々送り込まれそして各々配管(8)、(7)及び(6)(第1図)を経由して各気泡塔の上端で再び取り出されること、即ち、式(11)の出発物質は液体相(111)+(1)の流れの方向を横断して気泡塔反応器を通過して流れることを示す。計量して送り込まれる式(11)の出発物質の總量は、この場合には、所望に応じて個々の気泡塔反応器に配分することができる。特定の気泡塔反応器においては、この場合には、液体相と気体相の向流操作方式が実現されるのが好ましい。

【0055】好ましく使用されるべき向流操作方式(第2図)は、式(11)の出発物質が、最後の気泡塔反応器(第2図の反応器C)に計量して送り込まれ、第1気泡塔反応器から最後の反応器(第2図のC)に進む液体相とは反対の方向に連続的に繋がれそして過剰の出発物質(11)及び形成された生成物(1V)は、第1気泡塔反応器(第2図のA)の上端で取り出されることを示す。(11)及び(1V)が、DMC/メタノールの場合のように、共沸混合物を形成するならば、このような共沸混合物の一部を中間反応器の上端で取り出すことも好都合なことがある。

【0056】式(11)の出発物質及び隨意に加えられる不活性化合物は、両方とも液体状態で計量して送り込みそして存在する液体相により蒸発させるか又は好ましくは上流の装置で蒸発させそして気体状態でそれぞれの気泡塔に導入することができる。

【0057】式(11)の出発物質は一部は十字流で流しそして一部は向流で液体相(111)+(1)に流することも更に可能である。

【0058】それぞれの気泡塔の上端で取り出されるべき式(V1)反応生成物は例えば、(6')、(7')及び(8')を経由して気体状態で直接取り出しができる。

【0059】この場合に、適当な分離により又はノズル付属のカラムにより、先に沸点の高い反応成分、例えば、式(1)の生成物又は式(111)の出発物質を分離しそしてそれらをそれぞれの気泡塔に頂くことが場合により有利である。例えば、この目的で式(V1)の生成物は、凝縮することなく通常な分離装置に導入することができる。フェノールとジメチルカーボネートの反応の場合に、これは、分離カラムの頂部生成物中のDMCをできるかぎり少なく保つために、生成したジメチルカーボネート/メタノール混合物を分離するための圧力蒸留塔であることができる。場合により依然として少量のメタノールを含有する、この場合に生成したジメチルカーボネートは、式(11)の出発物質としてエステル交換反応プロセスに用くことができる。

【0060】同様にして、上記したように、必要に応じて高沸点反応成分を分離した後、式(1V)の生成物を取り出しそしてそれを凝縮させることが可能である。

次いで生成物流の精製及び分別を当業者に知られた適当な方法で行うことができる。最後の反応器、例えば第1図及び第2図のCで液体状態で分離されるべき生成物流は、低沸点成分、例えば式(11)の出発物質又は式(V1)の生成物から下流のストリッピング区域(第1図及び第2図のB)で必要に応じて分離することができる。次いでこれらの低沸点成分は、反応器、例えば、カスケードの最後の気泡塔(C)に送られる。液体状態で取り出される生成物流は、慣用の方法、例えば蒸留により処理及び精製することができる。

【0061】特に好ましい態様では、液体状態で取り出されるべき生成物流は、1~5個、好ましくは1~3個の下流反応器に通され、式2及び/又は3の意味の異なる反応をそこで進行させることができる。これらの反応器は、例えば、追加の気泡塔、攪拌器付きタンク又は反応蒸留器であり、これらは、反応条件下に気体の1種又は1種より多くの不活性化合物で処理される(配管(9)、場合により予備加熱器/蒸発器を経由して)。第1図及び第2図において、この操作方式は、分かりやすくするために単一気泡塔反応器(D)により示され、簡略化されている。この場合、本発明に従う操作方式がそれにより限定されることを意図するものではない。

【0062】この場合に、式(1)の芳香族カーボネートは、(11)で取り出されそして反応器(D)で生成した揮発性反応生成物は(10')で気体状化合物とともに取り出される。

【0063】それぞれの最後の滞留時間容器Dは隨意に下流のストリッピング区域を有することができ、それにより式(1V)+(11)の低沸点生成物及び/又は式(111)の未反応出発物質はこの滞留時間容器Dに完全に又は部分的に戻される。同様にして、例えば(10')を経由して第1滞留時間容器Dの上端で取り出されるべき式(1V)の揮発性反応生成物を、式(1)の高沸点生成物又は式(111)の出発物質から配管(10)を経由してそこに取り付けられた凝縮及び/又は分離器区域を経由して分離しそしてこれらをDに戻すことは場合により有利である。

【0064】使用される本発明の上述の意味のガス状化合物は、例えば、過熱したフェノール、不活性ガス混合、例えば窒素、希ガス、二酸化炭素、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルカン、環状アルカン、例えばシクロヘキサン、デカリン、芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、メチレン及び不活性ガスの混合物又はフェノールと不活性ガスとの混合物である。好ましい態様では、容易に縮合可能な化合物、例えば、フェノール、トルエン、メチレンデカリンが単独で又は混合物として使用される。しかしながら、式(1)に従う第1エステル交換反応工程のみが所要される場合には、随意に不活性ガスとの混合物としてジアルキルカーボネートをすべての又は個々の気泡塔及び滞留時間容器に導入す

13

ることが完全に可能である。このような不活性ガスは有利には、抽出されるべきアルカノールのための共沸混合物形成剤であることができる。

【0065】式(2)に従う第2エステル交換反応工程又は式(3)に従う不均化を行うため又は完了させるために、特に式(1)に従う式(1)の生成物を、(2)及び(3)にも従ってより少ない程度に含有する、気泡塔反応器又は場合により第1エステル交換反応工程の後の気泡塔カスケードの最後の反応器で液体状態で取り出される生成物流は、本発明の異なる態様において、適当な容器に中間的に貯蔵して又はしないで、式(1)(1)の出発物質の代わりに気泡塔反応器又は場合により気泡塔カスケードの第1気泡塔に送り戻すことができる。これは随意に反復することも可能であり、式(1)(1)の第2出発物質の供給は、随意に省くことができ又は反応条件下にガス状の不活性化合物により代替されうる。このような操作方式を連続的に行うために、例えば、少なくとも2つのチャンバをもつ少なくとも2つの貯蔵容器又は1つの貯蔵容器が必要であり、進行する反応からの生成物は第1チャンバに供給されそして進行する反応のための出発物質は第2チャンバから取り出される。1つのチャンバが空になるか又は1つのチャンバが充填されるとき、第2チャンバは気泡塔反応器から又は気泡塔カスケードの最後の反応器から生成物を受け入れるために使用され、そして第1チャンバは、出発物質を気泡塔反応器又は気泡塔カスケードに供給するために使用される。

【0066】別法として、異なる態様では、例えば第1図及び第2図において配管(4)からの反応器(C)への流出の如き、第1エステル交換反応工程からの液体反応生成物の異なる処理を、E P 0 461 374の意味において多段階蒸留装置において行うことができ、異なる反応を式(2)及び/又は(3)に従ってそこで進めることができる。

【0067】異なる態様では、滞留時間容器Dは、“反応蒸留”の意味において操作される蒸留装置の形態でデザインされ、即ち、進行する反応と同時に、参加する物質の蒸留が行われる。

【0068】本発明の意味における“反応蒸留”的必須の特徴は下記のとおりである。第1エステル交換反応工程からのまだ未反応のアルキルアリールカーボネート中間体は、蒸留装置の特定の選ばれた温度勾配により、頂部又は底部で反応器の反応区域を去るのを実質的に防止される。式(V1)の容易に揮発性の反応生成物は、塔のヘッドで取り出され、貧弱な揮発性の生成物、ここでは、ジアリールカーボネート(第2エステル交換反応工程)は、塔の脚部(foot)で取り出される。場合により存在する過剰のフェノールは、蒸留装置の脚部でジアリールカーボネート最終生成物とともに又は装置のヘッドで低沸点生成物とともに取り出すことができる。

50

14

【0069】“反応塔(reaction column)”と呼ばれる反応器は、60～320℃、好ましくは65～305℃、特に好ましくは65～250℃の頂部から底部まで増加する温度範囲を含む温度プロファイルが適用されるカラム様管から構成される。カラム様反応器の個々の区域の温度勾配を形成するために、これらの区域は、絶縁又はウーモスチャットを備えていることができる。この場合のウーモスチャットは、必要に応じて加熱又は冷却を意味することができる。反応塔は、ガス及び液体負荷及び必要な滞留時間と対応して、その全体の長さの種々の区域で広げたり縮めたりすることができる。

【0070】反応塔の中心部、反応領域のためには固定された内部構造物が好ましく、対称的に、分離が行われる部分ではゆるい充填物及び固定された充填物が好ましい。反応塔の下部には、断熱的に絶縁されたカラム部品により随意に分離されていてもよい1個又はそれより多くの蒸発器が配列されている。これらの蒸発器は塔の内側又は外側に配列することができる。工業的態様では、循環蒸発器、流下膜式蒸発器及びスパイラル管蒸発器のような当業界で慣用の装置が使用される。蒸発ゾーンの上では、“反応ゾーン”と呼ばれる中心領域において、固定された内部構造物又は、例えばバブルキャップトレーが好ましくは使用される。この領域のプレートの理論数は、1～50、好ましくは1～25特に1～15である。

【0071】この領域の上では、塔は、蒸留による成分分離に特に適した異なるゆるい充填物、充填物又は内部構造物を備えている。塔の上部には、濃縮区域が好ましくは配列されており、それによって塔への特定の還流が確立される。

【0072】反応塔は、気泡塔反応器又は気泡塔カスケードから液体状態で取り出される第1エステル交換反応工程からの生成物が“反応ゾーン”的上で液体状態で計量して送り込まれるように操作される。この流れは、“反応ゾーン”を通過しそしてそこで部分的に式(2)及び(3)に従ってジアリールカーボネートに転化されそしてまだ未反応の反応体は、上記した蒸発器の助けにより気体状態で塔の反応ゾーン及び上部に輸送して廻される。これらはそこで継続しそして新たに反応してジアリールカーボネート最終生成物を与える。ジアリールカーボネート最終生成物は最も高い沸点の反応成分として塔の底部領域で濃縮されそしてそこで均一に溶解した無機及び少鹽のアルキルアリールカーボネート及び芳香族ヒドロキシル化合物とともに取り出される。

【0073】式(V1)の容易に揮発性の反応生成物は、塔のヘッドで取り出される。過剰に存在する又は未反応の式(1)(1)のフェノールは、式(1)ジアリールカーボネート最終生成物と共に塔の脚部で又は好ましい操作方式では、低沸点生成物と共に塔のヘッドで取り出される。

【0074】異なる方法では、液体状態で取り出されるべき生成物流は、1～5個、好ましくは1～3個の、随意に搅拌された又は不活性ガスで処理された下流の滞留時間容器Dに通すことができる。又2及び/又は3に従う異なる反応をそこで進行させることができる。この場合に、式(1)の芳香族カーボネートは、(11)で取り出されそしてDで生成した揮発性反応生成物は(10)又は(10')で取り出される。

【0075】反応成分を混合するために、本発明に従って使用されるべき搅拌式容器は、そのために使用可能な搅拌器を備えている。このような搅拌器は、当業者には知られている。下記のものを例として挙げることができる。ディスク搅拌器、インペラー搅拌器、プロペラ搅拌器、かい形搅拌器、MIC搅拌器、及びインターミング(intermixing)搅拌器、管状搅拌器及び他の中空搅拌器タイプ。好ましい搅拌器は、気体と液体の有効な混合を可能とする搅拌器、例えば、中空搅拌器、例えば、管状搅拌器及び三角形搅拌器、プロペラ搅拌器、ターピン搅拌器等である。

【0076】改良された混合のためには、搅拌式容器は、好ましくはフロープレーカー内部構造物を備えていることができる。これらのフロープレーカーは、反応器に熱を導入するため又は反応器から熱を逃げるよう尋ねるためにサーモスタット可能なように同時にデザインすることができる。

【0077】追加の滞留時間容器が塔(カラム)又は搅拌式タンクの形態で使用される。本発明のこれらの操作方式及び態様が、好ましくは使用される。

【0078】本発明に従う方法を行うための装置としての可能な態様は下記のとおりである。列挙したものは決して絶対的ではない。

【0079】気泡塔、搅拌式タンク及び/又は蒸留塔の形態にある滞留時間容器を有する気泡塔、搅拌式タンク及び/又は蒸留塔の形態にある複数の滞留時間容器をもつ気泡塔、2個又はそれより多くの気泡塔のカスケード、搅拌式タンク及び/又は蒸留塔の形態にある滞留時間容器を有する2個又はそれより多くの気泡塔の気泡塔カスケード、搅拌式タンク及び/又は蒸留塔の形態にある複数の滞留時間容器を有する2個又はそれより多くの気泡塔のカスケード。

【0080】すべての場合に、気泡塔は上記したタイプの内部構造物を伴い又は伴わないで使用されうる。

【0081】反応に必要な反応熱は、出発物質と共に導入することができる。しかしながら、例えばジャケット加熱を経由して及び/又は内部加熱要素により反応器に追加のエネルギーを導入するのが好ましい。

【0082】過剰のフェノール化合物(111)及び場合により更に均一な溶解した触媒を含むことがある。配管(11)を経由して液体状態で取り出される式(1)の反応生成物の異なる処理は、慣用の方法例えば

蒸留により行うことができる。好ましい態様では、チタン化合物、例えばチタンテトラフェノレートが触媒として使用されるならば、これは、液体反応生成物の蒸留による処理の前に結晶化及びその後のろ過又は沈降により第2エステル交換反応工程の反応生成物から分離させることができる。

【0083】分離のためには、液体反応生成物混合物は、この目的で40～120℃、好ましくは50～100℃、特に好ましくは60～90℃の温度に浴槽されるが、この混合物は液体のままでいなければならない。次いで、沈降したチタン含有沈殿を分離することができる。残りの反応混合物は100ppm未満の量の残留チタンを含有する。このようにして分離された触媒は、必要に応じて、更に精製はしないで、プロセスに戻すことができる。

【0084】反応混合物の本発明に従う冷却によりそして沈降したチタン含有化合物を簡く簡単な操作で分離することにより、反応混合物が得られ、このものは、收率の損失の懸念なく、芳香族カーボネートを単離するためのそれ自体慣用の条件下に結晶化及び蒸留により処理することができる。それ故、触媒の存在により必要である特定の反応条件及び特定の予防の手段は、もはや必要としない。

【0085】チタン触媒の分離は、例えばアルキルアリールカーボネートが所縫されるか又は他の触媒が第2エステル交換反応工程のために意図されるならば、第1エステル交換反応工程(第1段及び第2段の反応器(C)の後)ですら隨意に行うことができる。

【0086】そのようなものとして知られた使用されるべきエステル交換反応触媒は、液体状態で計量して送られるべき式(111)の出発物質と一緒に、気泡塔反応器又は気泡塔カスケードに、溶解又は懸濁した形態で導入するのが好ましい。別法として、触媒は、別々に又は少量の式(111)の出発物質中又は系に対して外部の適当な不活性な溶媒中(上記参照)に溶解又は懸濁させて、計量して送ることもできる。不均一触媒の場合には、これらは、気泡塔反応器中又は気泡塔カスケード中で固定状態(fixed state)で直接使用することもできる。

【0087】適当なる過剰量は、この場合に触媒の排出を防止しなければならない。

【0088】触媒が、カスケード気泡塔中の又は少なくとも2つの分離要素上に存在するか又は気泡塔カスケード中の少なくとも2つの気泡塔中に存在することが重要である。

【0089】非固定触媒(non-fixed catalyst)の場合には、生成物又は出発物質から部分的分離又は完全分離の後上記の如く、触媒を反応プロセスに戻すことが可能であり、その際、必要に応じて、不活性された触媒の量に対応する触媒の部分を分

離しそして新たな触媒で代替する。

【0090】本発明に従う方法は、液体相において80～350℃、好ましくは100～250℃、特に好ましくは120～240℃の温度で行われる。気泡塔反応器中の液体相温度は、使用される式(1-1)のフェノール化合物又は使用されるフェノール溶液の発発温度を越えるべきではない。故に気泡塔反応器の領域での本発明に従うエスチル交換反応を大気圧のみならず10ミリバール～20バールの範囲の高められた圧力又は減圧で行うのが有利であることがある。好ましい圧力範囲は、10、0.5バール～1.5バールであり、特に好ましい圧力範囲は0.08バール～1.3バールである。この場合に、カスケードの個々の反応器を各々個々の圧力で操作するのが便利であることがある。圧力と共に、温度は、カスケードの個々の気泡塔反応器において必要に応じて変えることができる。好ましい態様では、例えば、圧力及び温度は第1気泡塔反応器から最後の気泡塔反応器まで減少させることができる。

【0091】本発明に従う方法に有用で且つ本発明に従う方法のすべての相について同じであることができる触媒は、文献で知られる。このような触媒は、例えば、アルカリ(アルカリ土類)金属、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、リビウム、セシウム、マグネシウム及びカルシウムの、好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウムの、特に好ましくはリチウム、ナトリウム及びカリウムの水酸化物、酸化物、水酸化物、アルコレート、アミド又は塩である(米国特許第3,642,858号、米国特許第3,803,201号、EP1082)。アルコレートを使用する場合には、これらは、元素状アルカリ金属及び本発明に従って反応させられるべきアルコールの使用によりその場で本発明に従って形成することができる。アルカリ(アルカリ土類)金属の塩は、有機酸又は無機酸の塩、例えば、酢酸の塩、プロピオン酸の塩、脂肪酸の塩、安息香酸の塩、ステアリン酸の塩、炭酸の塩(炭酸塩又は炭酸水素塩)、遊離の塩、氧化水素酸又はヨウ化水素酸の塩、硫酸の塩、硫酸塩の塩、ブッ化水素酸の塩、リン酸の塩、シアノ化水素酸の塩、チオシアノ酸の塩、ホウ酸の塩、スズ酸の塩、 $C_1-C_4$ -スタンノン酸(stannonic acid)又はアンチモン酸の塩、であることができる。好ましくは、食用なアルカリ(アルカリ土類)金属の化合物は、酸化物、水酸化物、アルコレート、酢酸塩、プロピオン酸塩、安息香酸塩、炭酸塩及び炭酸水素塩であり、特に好ましくは、水酸化物、アルコレート、酢酸塩、安息香酸塩又は炭酸塩が使用される。

【0092】このようなアルカリ(アルカリ土類)金属化合物(態意に遊離アルカリ金属からその場で形成されてもよい)は、反応させるべき反応混合物を基準として、0.001～2重量%、好ましくは0.005～0.05重量%、特に好ましくは0.01～0.5重量%<sup>10</sup>

の量で使用される。

【0093】本発明に従って使用することができる更なる触媒は、 $A_1X_1$ 、 $UX_1$ 、 $TX_1$ 、 $VOX_1$ 、 $VX_1$ 、 $ZnX_1$ 、 $FeX_1$ 及び $SnX_1$ 、式中、 $X$ はハロゲン、アセトキシ又はアリールオキシを表す(ドイツ公開公報第1528412号、第2552907号)のようなルイス酸金属化合物。例えば、四塩化チタン、チタンテトラフェノキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトライソプロピレート、チタンテトラドデシレート、スズテトライソオクチレート及びアルミニウムトリイソプロピレート。更に一般式( $R^1$ ) $X_1-Sn$ ( $Y$ ) $X_2$ 、式中、 $Y$ は基 $OCOR^1$ 、 $OH$ 又は $OR$ を表し、式中、 $R^1$ は $C_1-C_{12}$ -アルキル、 $C_6-C_{12}$ -アリール又は $C_6-C_{12}$ -アルキルアリールを表し、 $R^2$ は、 $R^1$ とは独立に、 $R^1$ で定義した範囲の意味を有することができそして、 $X$ は1～3の整数を表す、の有機スズ化合物、アルキル基中に1～12C原子を有するジアルキルスズ化合物又はビス(トリアルキルスズ)化合物。例えば、トリメチルスズアセテート、トリエチルスズベンゾエート、トリブチルスズアセテート、トリフェニルスズアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、ジブチルスズアジベート、ジブチルシメトキシスズ、ジメチルスズグリコレート、ジブチルジエトキシスズ、トリエチルスズヒドロキシドヘキサエチルスタンノキサン(hexaethylstananonane)、ヘキサブチルスタンノキサン、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ブチルスズトリイソオクチレート、オクチルスズトリイソオクチレート、ブチルスタンノン酸(butyl stannonic acid)及びオクチルスタンノン酸(0.001重量%～20重量%の量)(EP879、EP880、EP39452、ドイツ公開公報第3445555号、特開昭54-62023号)、式 $-[R^1-Sn(OH)-O-]$ のポリマー $z$ スズ化合物、例えば、ポリ[オキシ(ジオクチルスタンニレン)]、ポリ[オキシ(ブチルフェニルスタンニレン)]及びポリ[オキシ(ジフェニルスタンニレン)](ドイツ公開公報第3445552号)、式 $-[R^1-Sn(OH)-O-]$ のポリマーヒドロキシスタンノキサン、例えば、ポリ(エチルヒドロキシスタンノキサン)、ポリ(ブチルヒドロキシスタンノキサン)、ポリ(オクチルヒドロキシスタンノキサン)、ポリ(ウニシルヒドロキシスタンノキサン)及びポリ(ドデシルヒドロキシスタンノキサン)、ジカーボネートを基準として0.001重量%～20重量%、好ましくは0.005重量%～5重量%(DE4006520)である。本発明に従って使用することができる他のスズ化合物は、 $Sn(I)$ オキシドであるか又は、式。



(1 X)

式中、 $X^{\pm}$ 及び $X^{\pm}$ は、互いに独立に、OH、SCN、OR<sup>1</sup>、OCOR<sup>1</sup>又はハロゲンを示し、そして、R<sup>1</sup>は、アルキル、アリールを示す、を有する(EP 3 3 8 7 6 0)。

【0 0 9 4】本発明に従って使用することができる他の触媒は、随意にトリオルガノホスファンと一緒の、キレート化合物と一緒の又はアルカリ金属ハライドと一緒の鉛化合物、例えば、Pb(OH)<sub>2</sub>-2PbCO、Pb(OOC-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pb(OOC-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2LiCl、Pb(OOC-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2PPH<sub>3</sub>、カーボネート1モル当たり0.001~1モル、好ましくは0.005~0.25モルの量(特開昭57-176932、特開平1-935580)、他の鉛(I)及び鉛(V)化合物、例えばPbO、PbO<sub>2</sub>、赤色酸化鉛、重鉛酸塩(PbO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)及び鉛酸塩(PbO<sup>2-</sup>)(特開昭1-935660)、酢酸鉛(II)(特開昭61-172862)、更に、鋼塩及び/又は例えばアルカリ金属、亜鉛、チタン及び鉄の金属錯体(特開昭64-5588)、ルイス酸とプロトン酸の組み合わせ(ドイツ公開公報第3445553号)又はSc、Cr、Mo、W、Mn、Au、Ga、In、Bi、Te及びランタニドの元素化合物(EP 3 3 8 7 6 0)である。

【0 0 9 5】更に、不均一触媒は、本発明に従う方法において使用可能である。これらは、例えば、ハロゲン化ケイ素とハロゲン化チタンの共同加水分解により製造することができるケイ素とチタンの混合酸化物(特開昭54-125617)及び高いBET表面積>2.08m<sup>2</sup>/gを有する二酸化チタン(ドイツ公開公報第4036594号)である。

【0 0 9 6】本発明に従う方法で好ましく使用することができる触媒は、スズ化合物、チタン化合物及びジルコニウム化合物及び上記アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物であり、特に好ましく使用可能な触媒は有機スズ化合物及びチタンサトラルコレート及びチタンサトラフェノレートである。

【0 0 9 7】使用されるべき触媒の量は、使用されるフェノール成分又はアルキルアリールカーボネート成分を基準として、0.01モル%~1.0モル%、好ましくは0.05モル%~5モル%、特に好ましくは0.01モル%~2モル%であり、そして時には文献に記載の量とは異なることがある。

【0 0 9 8】下記の実施例は本発明を具体的に説明することを意図するものである。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0 0 9 9】

【実施例】

【実施例1】

(装置については第3回参照。それは気泡塔1個だけ有)

する触媒を示す。参照番号は上記した意味を有し、計量送りは第1回及び第2回のように配管(2)を経由して次の気泡塔に行われるのではなくて反応混合物として取り出される。

【0 1 0 0】この実施例では、加熱ジャケットを備えそしてオイルサーモスタットにより加熱可能な95.0m<sup>1</sup>の内部容積をもつ気泡塔(気体相を分散させるための10枚の穴付きプレーを有するl=6.0cm、d=4、5cm)を使用した。液体相の計量送りは、加熱式管を経由して気泡塔の上端で行われそして取り出しは加熱式の高さ調節可能なサイホンを経由して底部端で行った。気体相は、ガラス焼結板を経由して気泡塔の下端で供給され、そしてラシッピングを充填されそして気泡塔反応器への通流の確立を可能とする付属の塔ヘッドを有する3.0cm長さの塔を経由してヘッドで取り出される。

【0 1 0 1】気泡塔にフェノール85.0m<sup>1</sup>を充填そして反応器ジャケットを油により18.0°Cにサ...モスタートで温度調節した。加熱式ポンプを経由して、フェノール9.7、8重量%とチタンサトラフェノレート2.2重量%の混合物(液体相)5.00g/hを気泡塔反応器の上端で連続的に計量して送り込み、同時に電気的加熱式管内で連続的に発発させたジメチルカーボネート(DMC)5.00g/hを下端で計量して送る。4時間の後、反応は平衡となり、即ち、気体相と液体相の組成はもはや変化しない。反応器出口では、メチルフェニルカーボネート(MPC)6.5、7g/h及びジフェニルカーボネート(DPC)1.3、5g/hを含む生成物混合物5.57g/hがサイホンを経由して取り出された。1.00%を構成する残りはフェノール、少量のジメチルカーボネート及び触媒であった。気泡塔の上端では、メタノール及びDMCの生成物混合物が付属の塔を経由して取り出された。これから、MPC及びDPCの形成に対する空時収量63.0g/hが得られる。芳香族カーボネートの形成に関する選択性は>99.9%であった。

## 【0 1 0 2】実施例2

実施例1に記載の装置において、実施例1で特定された反応条件下に、フェノール9.8、6重量%とオクチルチタンサル酸1.4重量%の混合物7.50g/hを気泡塔の上端で連続的に供給そして気泡塔の下端でDMC7.50g/hを供給した。約3時間の後、反応は平衡になり、MPC 1.06、6gとDPC 2.3g/hを含有する液体生成物混合物7.93g/hを連続的に取り出しそして気泡塔の上端ではメタノールとDMCの混合物を取り出した。これは、MPC及びDPCの空時収量1.35g/hに相当する。選択性は>99.9%であった。

## 【0 1 0 3】実施例3

この実施例では、長さが15.0cm、直徑が2、8cm

(9.33 m<sup>3</sup>内部容積)であり、3×3 mm V4 Aステンレス鋼製金網スパイクルの充填物を有する気泡塔を使用した。反応器ジャケットを18.0°Cに加熱しそして気泡塔にフェノール6.00 gを充填した。実施例1及び2と同様に、フェノール2.50 g/れをオクチルスタンノン酸1、4重量%及びDMC 2.50 g/hと一緒に計量して送った。約3時間の後、反応は平衡になりそしてMPC 8.1 gとDPC 1.0、5 gを含有する液体生成物2.70 g/hをサイホンを経由して取り出した。選択性はやはり9.9、9%であった。

## 【0104】実施例4

実施例2において特定した反応条件及び出発物質を用いて実施例2を反復した。更に、反応器A(3回)で取り出された液体相の連続的導入を、追加の気泡塔反応器(第1回及び第2回の反応器D)の上端で行った。この気泡塔反応器(反応器Aと同じタイプの)は、同様にジャケット加熱(油により18.0°Cにサーモスタットで温度調節された)を備えていた。

【0105】液体相と同時に、1.00 l(S、T、P、) /hの窒素流を電気的加熱式管で予備加熱しそして追加の気泡塔の下端で計量して送った。6時間の後、反応は平衡になった。

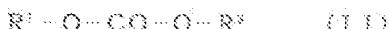
【0106】第2気泡塔の下端では、MPC 2.1、1 g、DPC 8.5、4 g及びフェノール6.60、8 gを含有する液体生成物混合物7.87、3 g/hが出口を経由して連続的に流れ出た。フリーザートラップにおいて、DMC及びメタノールの混合物2.5 gが1時間当たりに窒素流から収縮した。これは、2つの反応器の全反応容積を基準として、MPCとDMCに対する空時収量5.6、1 g/hに相当する。

## 比較実施例

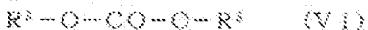
4×4 mmのガラスリングを充填された1 m長さのカラムを備えた1 lの内部容積をもつ加熱攪拌式容器に、フェノール5.00 g及びチタンテトラフェノレート1.1 gを充填した。容器内容物を17.5°C～18.0°Cに加熱した後、DMCの計量送りは、内部濃度が減少しないようを行った。4時間かけて、DMC 7.8 gを計量して送った。同時に、DMCとメタノールの混合物4.9、1 gがカラムを経由して漏出した。この時間の後の底部生成物はフェノール4.51、4 g、MPC 5.8、5 g、DPC 1.3 g、副生物2、2 g及びDMC 3、7 gから成っていた。これから、9、7%のフェノールの転化率及び転化したフェノールを基準として9.7、9%の選択性が得られる。かくして、芳香族カーボネートの形成に対する空時収量は8.94 g/hであった。

【0107】本発明の主なる特徴及び態様は以下のとおりである。

【0108】1、8.0～8.60 m<sup>3</sup>及び1.0ミリバル～2.0バルでそれ自体公知のエスチル交換反応触媒の存在下に、式



式中、R<sup>1</sup>は、直鎖状又は分岐状C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキルを表し、R<sup>2</sup>は、下記式(1)で定義した意味を有する、の少なくとも1個の脂肪族エスチル基を有する有機カーボネート、好ましくは、



式中、R<sup>3</sup>は前記した意味を有する、の対称なジアルキルカーボネート0、1～1.0モル好ましくは0、2～5モル、特に好ましくは0、5～3モルと、式



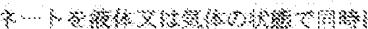
式中、R<sup>5</sup>は下記式(1)で定義する意味を有し、Xは、水素を表すか、又は直鎖状又は分岐状アルキル基を有する-CO-O-C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキルを表す、のフェノール化合物1モル、好ましくは、式、



式中、R<sup>6</sup>は、フェニルを表すか又はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>アルコキシもしくは塩素により置換されたフェニルを表す、のフェノール化合物1モルとの触媒下の反応により、式、



式中、R<sup>7</sup>はフェニル又はナフチルを表し、その各々は直鎖状又は分岐状C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、直鎖状又は分岐状C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルコキシ、シアノ及び/又はハロゲンにより置換されてもよく、R<sup>8</sup>は、R<sup>7</sup>とは独立に、R<sup>1</sup>で定義した繰りの意味を有するか又は直鎖状又は分岐状C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキルを表す、の芳香族カーボネートの製造方法において、該反応を、気泡塔反応器又は少なくとも2つの気泡塔のカスケードにおいて、式(1)のフェノール化合物を液体の形態で第1気泡塔に計量して送りそして式(1)の有機カーボネートを液体又は気体の状態で同時に個々の各気泡塔に計量して送り、しかし好ましくは最後の気泡塔にのみ計量して送り、液体を計量して送る場合には気泡塔で(1)の蒸発が起こり、そして、式(1)の反応生成物を最後の気泡塔から液体の形態で取り出し、同時に個々の各気泡塔の上端部で、好ましくは第1気泡塔の上端部で、式



式中、R<sup>9</sup>及びXは前記した意味を有する、の生成物を気体の状態で取り出す、のような方法で行うことを特徴とする方法。

【0109】2、反応を、1～1.8、好ましくは2～1.2個の気泡塔で行う、上記1に記載の方法。

【0110】3、反応を、少なくとも2つの逐次に接続された気泡塔反応器において、式(1)の有機カーボネートを第1気泡塔に計量して送り、式(1)の芳香族カーボネートを最後の気泡塔から液体状で取り出しそして式(1)の生成物を第1気泡塔の上端で取り出す、のような方法で行うことを特徴とする上記1に記載の方法。

【0111】4. 気泡塔カスケードの場合に、10.0～25.0℃、好ましくは12.0～24.0℃の温度を使用し、気泡塔の温度が同じであるか又は異なることを特徴とする、上記1に記載の方法。

【0112】5. 気泡塔カスケードの場合に、0.05～1.5バル、好ましくは0.08～1.3バルの圧力を使用し、個々の気泡塔の圧力は同じであるか又は異なることを特徴とする、上記1に記載の方法。

【0113】6. 気泡塔カスケードの場合に、圧力を温度の両方とも第1気泡塔から最後の気泡塔まで減少することを特徴とする、上記1に記載の方法。

【0114】7. ゆるい充填物（packing）、配列された充填物又は穴付きトレーを有する気泡塔を使用することを特徴とする、上記1に記載の方法。

【0115】8. 気泡塔又は気泡塔カスケードは、1個又はそれより多くの下流の滞留時間容器と組み合わされていることを特徴とする、上記1に記載の方法。

【0116】9. 有機カーボネート（11）を、（11）の量を基準として、基礎をなすアルコールR<sup>1</sup>～

10 R<sup>10</sup>～5重量%、好ましくは、0.1～3重量%、特に好ましくは0.15～2重量%との混合物として使用することを特徴とする、上記1に記載の方法。

【0117】10. 通常物質の外に、反応混合物中で蒸発する不活性溶媒又は不活性ガスを、式（11）のカーボネートと一緒に又はそれとは別々に、気泡塔又は気泡塔カスケードの任意の所要の点で供給し、該溶媒又はガスは式（1V）の生成物との共沸混合物を形成することを特徴とする、上記1に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】気泡塔カスケードを用い、十字流方式で本発明の方法を行うための装置の1つの態様を示す。

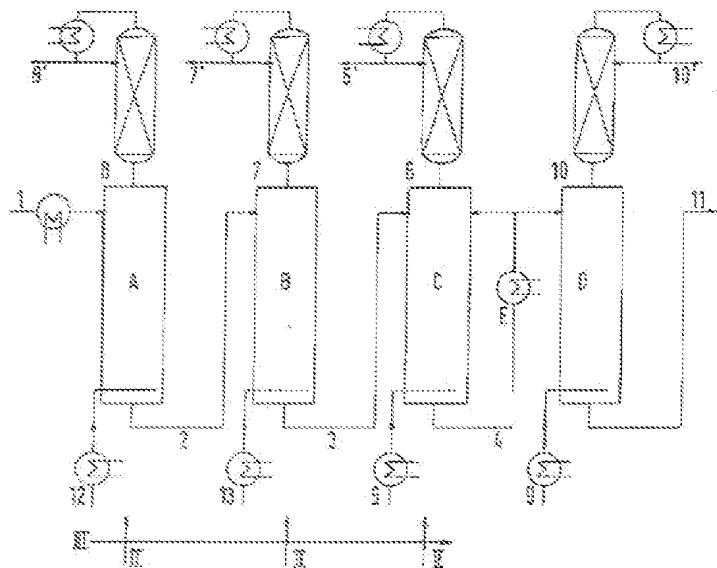
【図2】気泡塔カスケードを用い、両流方式で本発明の方法を行うための装置の1つの態様を示す。

【図3】單一の気泡塔を用いた、本発明の方法を行うための装置の1つの態様を示す。

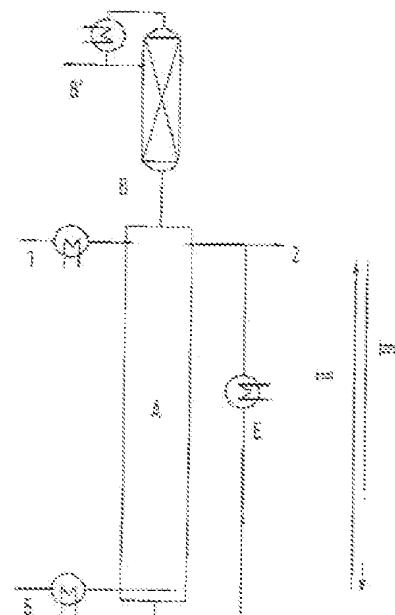
【符号の説明】

A, B, C 気泡塔反応器  
D, E 滞留時間容器

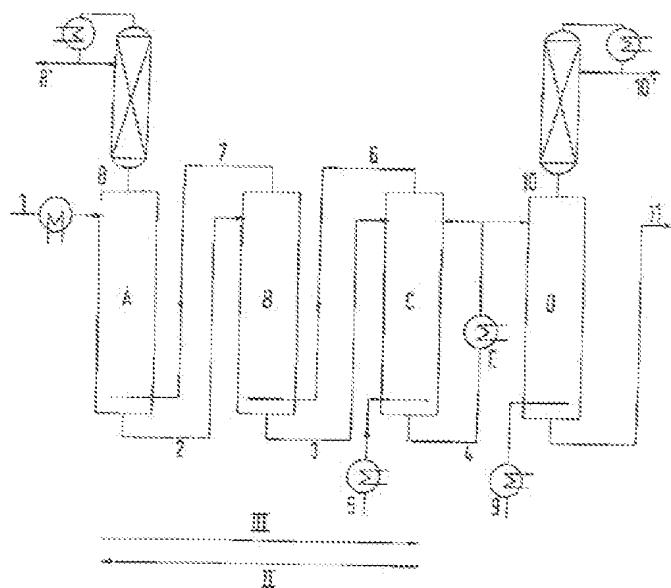
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 パウル・バグナー  
ドイツ40887デュッセルドルフ・フリート  
ホフシュトラーゼ12

(72)発明者 ハンス・ヨゼフ・ブイシュ  
ドイツ47889クレーフェルト・ブランデン  
ブルガーシュトゥーゼ28

(72)発明者 シュテファン・カベラク  
ドイツ40784ランゲンフェルト・フォン  
ヒュネフェルト・ショトラーゼ121